

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-306588

(43)公開日 平成6年(1994)11月1日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C	14/32	B	9271-4K	
	16/50		8116-4K	

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平5-101198

(22)出願日 平成5年(1993)4月27日

(71)出願人 000004112

株式会社ニコン

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号

(72)発明者 笹川 孝市

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株式会社ニコン内

(72)発明者 川又 克英

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株式会社ニコン内

(72)発明者 大山口 まき子

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株式会社ニコン内

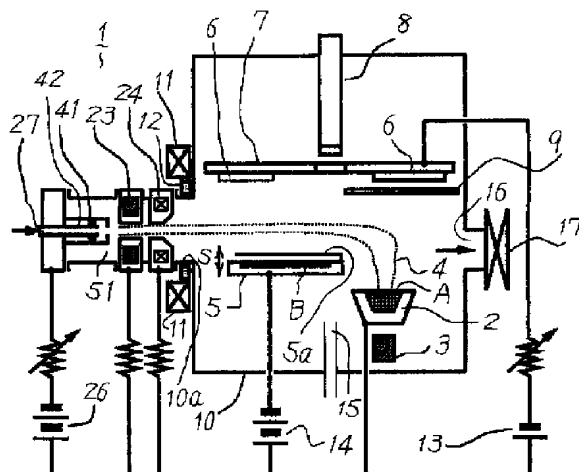
(54)【発明の名称】 成膜装置及びそれを用いた複数の物質からなる

膜の製造方法

(57)【要約】

【目的】 所望の特性を有する「複数の物質からなる膜」を再現性よく得る。

【構成】 真空容器10と、容器内を所定の圧力に設定するための排気手段17と、プラズマを生成して容器の内部に導入するプラズマ生成手段1と、容器内に設置された基板6を保持する基板保持手段7および成膜する膜を形成する複数の膜形成物質A、Bを支持する形成物質支持手段5、2と、膜形成物質のうちの1つの物質Bと真空空間に導入されたプラズマ4との距離を調整する移動手段5とで成膜装置を構成し、この装置で複数の物質からなる膜を製造した。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板を保持する基板保持手段、成膜する膜を形成する複数の膜形成物質を支持する形成物質支持手段、前記基板保持手段と形成物質支持手段を収納し成膜が行われる空間を形成する真空容器、該真空容器の内部を所定の圧力に設定する排気手段、プラズマを生成して該プラズマを前記真空容器の内部に導入するプラズマ生成手段、および前記複数の膜形成物質のうち少なくとも1つの物質と前記プラズマとの間隔を任意の値に調整する移動手段を有することを特徴とする成膜装置。

【請求項2】 請求項2記載の成膜装置において、前記膜形成物質の電位を前記プラズマの電位よりも低い範囲内で所定の値に設定する電圧印加手段を設けたことを特徴とする成膜装置。

【請求項3】 プラズマ流が蒸発物に至る経路の途中に該プラズマ流と接するようにターゲットを設置して該ターゲットに前記プラズマ流に含まれるイオンを衝突させることで、前記プラズマ流を蒸発物に照射して該蒸発物をイオン化するイオンプレーティングでの成膜過程と、前記イオンとターゲットとの衝突によるスパッタリングでの成膜過程とを同時に行うことを特徴とする成膜方法。

【請求項4】 請求項3記載の成膜方法を用いて、同一基板上に前記蒸発物を形成する物質と前記ターゲットを形成する物質とを含む膜を成膜することを特徴とする複数の物質からなる膜の製造方法。

【請求項5】 プラズマ流の経路に複数の膜形成物質を該プラズマ流と接するように設置し、前記プラズマ流によって前記各膜形成物質に対して同時に成膜過程を行なうことで各膜形成物質を形成している物質を含む膜を成膜する複数の物質からなる膜の製造方法において、前記複数の膜形成物質のうち少なくとも1つをターゲットとして用い、前記プラズマ流に含まれるイオンを衝突させることで該ターゲットを形成する物質にスパッタリングによる成膜過程を実施すると共に、前記ターゲットのうちの少なくとも1つと前記プラズマ流との間隔を調整することで前記膜を形成する複数の物質の成分比を制御することを特徴とする複数の物質からなる膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、合金のような複数の物質からなる膜の製造方法およびそれに使用する成膜装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 現在、一般的な成膜方法として、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、CVD（化学的気相成長法）等が利用されている。これらの成膜方法にはそれぞれに特徴があり、通常は成膜する膜を形成している物質（以下、「膜形成物質」という）

に応じて使い分けられている。例えば、光学膜である反射防止膜や反射増加膜を成膜する際は、主に真空蒸着法が用いられていた。この方法は、所定の真空度に設定した空間内で蒸発物を過熱し、蒸発した分子を基板上に堆積させることで成膜を行うものである。ところで、膜を形成する物質は1種類に限られるものではなく、合金や化合物のような複数の物質からなる（つまり、前記膜形成物質が複数種類である）膜が必要となる場合もある。

【0003】 このような複数の物質からなる膜を真空蒸着法を用いて成膜する場合、反応ガスの導入による化合物の形成というかたちで成膜ができないときは、蒸発するつぼ等の蒸発源を複数設けてこの蒸発源に膜を形成する個々の膜形成物質からなる蒸発物を載置する。そして、この蒸発源に設けられた抵抗加熱、電子銃加熱、高周波誘導加熱などの加熱手段を用いて蒸発物を各々同時に蒸発させ、基板上に各蒸発物を堆積させていた。また、同一の蒸発源に複数の膜形成物質からなる蒸発物を混合させた状態で載置し、これを蒸発させて複数の物質からなる膜を成膜する場合もあった。さらに、膜が合金により形成されている場合は、この合金自体をターゲットとしたスパッタリング法を用いることもあった。このスパッタリング法は、ターゲットにイオンを衝突させて、これにより生じるターゲット材料のスパッタリング作用により成膜を行うものである。一方、酸化物や窒化物などの化合物からなる膜を成膜する際は、主に反応性ガス（酸素や窒素）を成膜空間に導入してスパッタリングを行う反応性スパッタリング法を用いていた。

【0004】 膜の質を考慮して、より高品質な（耐久性や光学特性がよいなど）膜を成膜するためにプラズマ雰囲気中で蒸着による成膜を行うイオンプレーティング法を用いる場合もあった。このイオンプレーティング法では、蒸発物から蒸発した原子をイオン化してプラズマを生成するとともに、電界を与えてこのイオンを基板に衝突させることで基板上に成膜を行うものである。イオンプレーティング法は、プラズマの生成方法と蒸発源の構成によりさらにいくつかの方法に分けることができる。例えば、成膜が行われる空間を形成するための真空容器内に高周波励起電圧を印加してグロー放電を起こし、これにより膜の性質を改善する高周波型イオンプレーティング法や、真空容器内にホローカソードを導入してアーク放電を起こすホローカソード型イオンプレーティング法などが知られている。また、最近ではプラズマ生成装置の陰極を、LaB<sub>6</sub>（6ホウ化ランタン）からなる主陰極とこれより熱容量の小さい物質からなる補助陰極とで構成した複合型陰極とし、この生成装置を用いてプラズマを生成する方法（以下、「UR型プラズマ生成法」という）が提案されている（特公平2-50577）。また、このUR型プラズマ生成法で生成したプラズマに永久磁石により磁場を与えることで、このプラズマをシート状に成形して広い面積を成膜できるようにした方法も提案され

た（特公平4-23400）。さらに、この方法をイオンプレーティング法（特開平2-101160）、スパッタリング法（特開平2-104663）、CVD（特開平3-215671）などに応用した例も知られている。

#### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】複数の物質からなる膜を成膜する場合、前述のように複数の蒸発源に膜を形成する個々の膜形成物質からなる蒸発物を載置してこの蒸発物を各々同時に蒸発させる真空蒸着法を用いると、それぞれの蒸発物に対して加熱手段を設ける必要があつた。そのため、成膜装置の大型化、高価格化といった問題が生じていた。また、同一の蒸発源に複数の膜形成物質の蒸発物を混合させた状態で載置してこれを蒸発させて成膜する方法では、各蒸発物間の蒸気圧が異なるのに対し成膜が行われる空間の圧力（真空度）がほぼ一定に維持されているため、得られた膜における前記膜形成物質の成分比が所定の割合となるように制御することが困難であつた。そのため、成膜された膜の成分比の再現性が低く、所望の特性を有する膜を安定して供給することができなかつた。

【0006】一方、合金自体をターゲットとしてスパッタリング法によってこの合金膜を成膜する方法では、成膜速度が遅く効率が悪いという問題があつた。また、合金製のターゲットを所望の成分（金属）比で作成することは難しく、ターゲットの価格も高価になっていた。さらに、ターゲットを構成する成分比と得られた合金膜の成分比とが一致しないという場合があり、所望の特性を有する膜を再現性よく成膜することができないという問題があつた。

【0007】イオンプレーティング法を用いて複数の物質からなる膜を成膜する場合も、この膜を形成する個々の物質からなる蒸発物を用意してそれぞれの蒸発物を同時に蒸発、イオン化させるため、それぞれの蒸発物に対してイオンやプラズマ等を照射する手段を設ける必要があつた。そのため、真空蒸着法と同様に成膜装置の大型化、高価格化といった問題が生じていた。

【0008】また、以上のような従来の成膜方法では、低融点物質と高融点物質からなる膜を成膜する場合、これら両物質を同時に成膜しようとする低融点物質が突沸する場合があり成膜が困難であつた。本発明は、以上のような問題を解決することを目的とする。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的のために本発明では、プラズマ流が蒸発物に至る経路の途中に該プラズマ流と接するようにターゲットを設置して該ターゲットに前記プラズマ流に含まれるイオンを衝突させることで、前記プラズマ流を蒸発物に照射して該蒸発物をイオン化するイオンプレーティングでの成膜過程と、前記イオンとターゲットとの衝突によるスパッタリングでの成膜過程とを同時に行うことで、同一基板上に前記蒸発物

を形成する物質と前記ターゲットを形成する物質とを含む膜を製造するようにした（請求項3、4）。また、プラズマ流の経路に複数の膜形成物質を該プラズマ流と接するように設置し、前記プラズマ流によって前記各膜形成物質に対して同時に成膜過程を行なうことで各膜形成物質を形成している物質を含む膜を成膜する複数の物質からなる膜の製造方法において、前記複数の膜形成物質のうち少なくとも1つをターゲットとして用い、前記プラズマ流に含まれるイオンを衝突させることで該ターゲットを形成する物質にスパッタリングによる成膜過程を実施すると共に、前記ターゲットのうちの少なくとも1つと前記プラズマ流との間隔を調整することで前記膜を形成する複数の物質の成分比を制御するようにした（請求項5）。そのために、基板を保持する基板保持手段、成膜する膜を形成する複数の膜形成物質を支持する形成物質支持手段、前記基板保持手段と形成物質支持手段を収納し成膜が行われる空間を形成する真空容器、該真空容器の内部を所定の圧力に設定する排気手段、プラズマを生成して該プラズマを前記真空容器の内部に導入するプラズマ生成手段、および前記複数の膜形成物質のうち少なくとも1つの物質と前記プラズマとの間隔を任意の値に調整する移動手段とで成膜装置を構成した（請求項1）。また、この成膜装置に前記膜形成物質の電位を前記プラズマの電位よりも低い範囲内で所定の値に設定する電圧印加手段を設けた（請求項2）。

#### 【0010】

【作用】本発明の成膜装置は、プラズマ生成手段で生成したプラズマをプラズマ流（プラズマの流れ）として真空容器の内部に導く際の該プラズマ流の経路内に、成膜（製造）する膜の形成物質（以下、膜形成物質という）を支持するための形成物質支持手段を複数設けてある。これにより、1つのプラズマ生成手段によって、少なくとも2種類の膜形成物質について同時に成膜過程を実施することができ、この2つの物質からなる膜を成膜（製造）することが可能となる。プラズマ生成手段で生成されたプラズマはこの生成手段の陰極から陽極に向かって進行するため、真空容器内に前記陽極を配置すればこの容器内に陰極と陽極との間で形成されるプラズマ流の経路を設定することができる。プラズマ流の経路の途中に設置される膜形成物質は、スパッタリング法におけるターゲットとして機能する。この場合、プラズマ流中のイオンはターゲットに引き寄せられてこれに衝突し、該ターゲットをスパッタすることで基板上にこのターゲット物質が堆積する。従って、前記経路途中に複数の膜形成物質を設置しておけば、各々の物質を同時にスパッタしてこれら各物質からなる膜が基板表面に形成（製造）される。この基板は、各膜形成物質とはプラズマ流に対して反対側の位置に設置しておく。なお、前記陽極をイオンプレーティング法における蒸発源として使用することも可能である。この場合、蒸発源にも膜形成物質を載置

して前記プラズマ流が照射されるようにしておけば、蒸発した膜形成物質がプラズマ雰囲気中でイオン化されて前記基板に到達して、同時にスパッタされた他の膜形成物質とともに前記基板表面にこれら複数の物質からなる膜を形成する。

【0011】膜形成物質に対するスパッタ効率を上げるには、形成物質とプラズマ流とが向かい合う対向面の面積を広くした方がよい。この場合は、プラズマ流に磁場を印加して押し広げ、このプラズマ流をシート状に形成するとよい。そして、このシート状のプラズマ流の幅広側に対応させて前記形成物質の大きさを適宜設定し、前記対向面の面積が広がるようにすればよい（図4参照）。

【0012】成膜に際しては、前記プラズマ流と、スパッタリングにより成膜される膜形成物質（以下、「ターゲット物質」という）との間隔およびプラズマ流とこのターゲット物質との間の電位差を調整することで、この膜の成分比を制御することができる。例えば、プラズマ流と前記ターゲット物質との間隔を狭くするとターゲット物質でのスパッタ効率が大きくなるため、得られる膜におけるこのターゲット物質の成分比（割合）は高くなる。この場合、他の膜形成物質の成分比は相対的に低くなる。これとは逆に、あるターゲット物質の成分比を小さくしたいときは、プラズマ流とこのターゲット物質との間隔を広くすればよい。また、この間隔を調整することで、成膜速度（スパッタ法による成膜速度）を制御することもできる。この場合、間隔を狭くすれば成膜速度は上がり、広くすれば速度は下がる。このようにプラズマ流とターゲットとして機能するターゲット物質との間隔を調整する場合、プラズマ流に対してこのターゲット物質の位置を移動させる手段を設けるとよい。例えば、ターゲット物質を保持する形成物質支持手段に移動機構を設けてプラズマ流とターゲット物質との間隔を適宜調整できるようにしておけば、成膜する膜の種類、組成等に応じて両者の位置（間隔）を任意に設定することが可能となる。プラズマ流とターゲット物質との間隔は、プラズマ流の強さ（出力）によって異なるが10～50mmの範囲に設定することが望ましく、また、プラズマ流と基板との間隔は20～100 mmの範囲に設定するとよい。一方、プラズマ流とターゲット物質との間の電位差を調整して（ただし、ターゲット物質の電位がプラズマの電位よりも低い範囲内で両者の電位差を調整する）膜の成分比を制御する場合、例えば、これら両者間の電位差が大きくなるような電圧をターゲット物質に印加すると、プラズマ流に含まれるイオン（キャリアガスイオン）がターゲット物質に引き寄せられる量が増える。そのため、ターゲット物質のスパッタ効率が大きくなり、得られる膜はターゲット物質の成分比（割合）が高くなる。逆にプラズマ流とターゲット物質間の電位差を小さくするように電圧を印加すると、ターゲット物質のスパッタ効率は小

さくなり、得られる膜におけるこのターゲット物質の成分比（割合）は低くなる。

【0013】また、膜の成分比は、前記プラズマ生成手段で生成するプラズマの強さを調整することでも制御することができる。例えば、前述のようにプラズマ生成手段の陽極に形成物質を載置してプラズマを照射し、これにより蒸発した形成物質を膜の成分とする場合、プラズマの強さ（プラズマ流の強さ）を小さくすればこの形成物質の膜における成分比は低くなり、大きくすれば成分比は高くなる。ただし、プラズマの強さは各形成物質の成膜に影響を与えない範囲で調整するようにする。

【0014】なお、成膜（製造）するときの成膜空間の圧力（真空度）は、 $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-4}$  Torr の範囲に設定するとよい。

【0015】

【実施例1】図1は、本発明の一実施例である成膜装置の構成を示す概略断面図である。この成膜装置は、プラズマを生成するプラズマ生成手段の陽極に蒸発源としての機能を持たせて該蒸発物をイオン化することで成膜を行うイオンプレーティングによる成膜過程と、プラズマ流が生成手段から前記蒸発源に至る経路の途中にスパッタリングを行うためのターゲットを設置してプラズマ流に含まれるイオンをこのターゲットに衝突させることで該ターゲットをスパッタリングすることで成膜を行うスパッタリングによる成膜過程とを同時に実施できるように構成されている。図に示す成膜装置は、プラズマ生成手段1、蒸発物A（第1の形成物質）を載置する蒸発物保持手段を有する蒸発源（プラズマ生成手段1の陽極を兼ねる）2、この蒸発源2の下部付近に設置されたプラズマ収束用磁石3、プラズマ生成手段1で生成されたプラズマがこの生成手段1から蒸発源2に至るプラズマ流4の経路途中に設置されたターゲットB（第2の形成物質）を支持するためのターゲットホルダ5、基板6をターゲットBに対してプラズマ流4の反対側の位置で支持する回転可能な基板ホルダ7、基板6上に形成された膜の厚さを測定する水晶振動子からなる膜厚モニタ8、蒸発物Aから蒸発した粒子またはターゲットBからスパッタされた粒子が基板6に到達するのを防ぐ可動シャッター9およびこれら各構成要件が設置された空間を所望の真空度で維持するためのステンレス製（SUS304）の真空容器10とを備えている。

【0016】蒸発源2は、ステンレス鋼や銅などの磁性体でない金属で構成され、プラズマ流4の照射によって過熱されないように冷却手段（図示せず）を有している。ターゲットホルダ5は、ターゲットBとプラズマ流4との間隔を調整するための駆動機構（図示せず）を備えている。この駆動機構は、両者の間隔を10～50mmの範囲内で任意に設定できるようにホルダ5を矢印S方向に移動させる。ホルダ5には、ターゲットBにプラズマ流4中のイオンが衝突してターゲットBがスパッタされる

のを防止できるように、可動式のターゲットカバー5aを備えている。また、蒸発源2と同様に過熱防止用の冷却手段(図示せず)を有している。真空容器10にはフランジ10aが形成され、このフランジ10aにプラズマ生成手段1が取り付けられている。フランジ10aの外周にはプラズマに外部から磁場を与えるための空芯コイル11およびプラズマに磁場を与えてプラズマの断面形状をシート状に形成するための磁場印加手段12が配置されている。また、成膜装置には、基板ホルダ7とこれに支持される基板6の電位が蒸発源2の電位に対して負の電位となるように調整する第1のバイアス電源13と、ターゲットBの電位をプラズマ流4の電位よりも低い範囲内で所定の値に設定するためにターゲットホルダ5に接続された第2のバイアス電源14とが設けられている。蒸発源2は、図示していない冷却機構を有するとともにプラズマ生成手段1の陽極を兼ねており、また、バイアス電源13によって基板ホルダ7よりも高電位となるように制御される。真空容器10には容器10内を所望の圧力に設定するための排気手段(図示せず)と、反応ガス供給口15とが設けられている。この反応ガス供給口15には、反応ガス(酸素ガス、窒素ガス等)を容器10内に導入するための反応ガス供給手段(図示せず)が接続されている。前期排気手段は、真空容器10に設けられた排気口16、この排気口16に接続されたトラップを備えた油拡散ポンプおよび油回転ポンプ、補助バルブ、粗引きバルブ(共に図示せず)、メインバルブ17等から構成される。

【0017】図2は、本実施例で使用したプラズマ生成手段1の構成を示す概略断面図である。プラズマ生成装置1は、陰極部21、円筒管22、環状の永久磁石52を内蔵した第1の中間電極23、第2の空芯コイル53を内蔵した第2の中間電極24、絶縁リング25、蒸発源を兼ねる陽極2(図1参照)、主放電電源26(図1参照)、およびガス導入口27とを有している。永久磁石52と第2の空芯コイル53には、中間電極23、24が過度に加熱されないように図示していない冷却手段(冷却水用の水路等)が設けられている。また、中間電極23、24はリング状に形成されており、これら両中間電極23、24と絶縁リング25と円筒管22とによって、成膜が行われる領域を形成する真空容器10に接続する空間が形成される。なお、この空間のうち、特に陰極部21に接する円筒管22内の空間をプラズマ生成室(第1の真空空間)51とする。真空容器10にはフランジ10aが設けられており、このフランジ10aと第1の中間電極23、第2の中間電極24とをボルト29によって固定することでプラズマ生成装置1と真空容器10とが接続される。ボルト29の表面には絶縁被覆が形成されており、各電極間が短絡(ショート)しないようにしてある。また、円筒管22の外周には、内部を冷却水が通る冷却管28が巻き付けられおり、プラズマ

生成時に円筒管22が過度に加熱されないようにしている。この場合、円筒管22を大径の管と小径の管の2重構造として、これら2つの管の間に冷却水を導入して冷却を行うように構成してもよい。このような冷却機構により温度の上昇を抑えることができ、また、冷却までに要する時間が短縮されることから、装置の安全性および作業性が向上するという利点を奏することができる。

【0018】陰極部21は、円板状に形成された6ホウ化ランタン(LaB<sub>6</sub>)からなる主陰極41と、この主陰極41より熱容量の小さいタンタル(Ta)からなるパイプ状に形成された補助陰極42、これら両陰極をプラズマから保護するタングステン(W)からなる円板状に形成された陰極保護板43、両陰極を収納するモリブデン(Mo)からなる円筒状に形成された陰極管44、および冷却水用水路45からなる。そして、この陰極部21は陰極マウント46によって支持されている。補助陰極42はキャリアガスを導入するためのガス導入口27に接続されている。本実施例では円筒管22と陰極マウント46とを別構造としたが、これら両者を一体構造にしてもよい。この場合、プラズマ生成装置1の分解、組み立てが容易になり保守作業が容易になる。また、円筒管22は、200℃以上の耐熱性と絶縁性を有し熱伝導性が良好であることが望ましい。そこで、本実施例では円筒管22をステンレス鋼(SUS304)により形成した。このステンレス鋼の代わりにセラミックスを使用してもよい。その場合、一般的な窒化アルミ、アルミナ、窒化ホウ素、窒化珪素等のセラミックスを用いることができる。絶縁リング25は、陰極部21と円筒管22の間、円筒管22と第1の中間電極23の間、第1の中間電極23と第2の中間電極24の間、および第2の中間電極24とフランジ10aとの間、の4ヵ所に配置してある。そして、この絶縁リング25によって各電極間の絶縁作用とプラズマ生成室51内の密閉作用が得られるようになっている。

【0019】ここで、プラズマ生成装置1による放電過程を説明する。補助陰極42に接続されたガス導入口27から放電ガス(キャリアガス)としてArガスを導入し、陰極部21の近傍領域(前記第1の真空空間)のガス圧を1Torr程度に維持する。一方、真空容器10に設けられた排気手段(図示せず)により、容器10内の陽極(蒸発源)2の近傍領域の圧力が $2 \times 10^{-3}$ Torr程度となるように設定する。そして、この状態で主放電電源26により陰極部21と陽極2との間に600V前後の直流電圧を印加する。これにより、まず、補助陰極42の先端にグロー放電(1A以下)を発生させる。このグロー放電(初期放電)によって、補助陰極42の先端がArガスの電離による逆流イオンの衝突によって加熱される。その結果、補助陰極42先端は熱電子を放出するようになり、放電電圧が徐々に低下して放電電流が増加する。補助陰極42の先端が2000℃以上に加熱されると、放電

電圧は70V前後、放電電流は30A以上に達することが可能となる。この状態で2～3分すると、補助陰極42先端の放射熱により主陰極41が1700℃程度に間接的に加熱される。加熱された主陰極41からは大電流の熱電子放出が発生するため、この主陰極41が放電を生じさせる陰極として機能するようになる。この時点で放電はアーク放電（最大250A程度）となり、補助陰極42の温度は低下する。そのため、この補助陰極42の熱による損傷（消耗）は回避される。

【0020】始めから主陰極41をグロー放電のAr逆流イオンによって直接加熱しない理由は、主陰極41を構成するLaB<sub>6</sub>が低密度物質（比重4.6）で、高速逆流イオンによってスパッタリングされてしまう恐れがあるからである。LaB<sub>6</sub>は熱電子放射特性が極めて良く、融点より著しく低い温度でも大電流密度の熱電子放出ができるため、大電流放電でも熱的消耗が小さく長寿命であるという利点を有する。これに対し補助陰極42を構成するTaは、高密度物質（比重16.7）で前記初期放電によって生じるスパッタリング作用に対する耐久性を有するが、最終的な大電流密度の熱電子放射による温度上昇には極めて弱い。そのため、熱的消耗が激しい、短寿命であるという欠点を有する。本実施例のプラズマ生成手段1は、陰極部21を、初期放電時のスパッタリング作用に強いTaからなる補助陰極42と、最終の熱電子放射温度に強いLaB<sub>6</sub>からなる主陰極41とを組合わせた複合型LaB<sub>6</sub>陰極としたことで、互いの陰極物質の欠点を補いあって大電流の放出を可能としたものである。このような複合型LaB<sub>6</sub>陰極は、イオンの集積効率が良いという利点も有する。

【0021】また、本実施例のプラズマ生成手段1は、圧力勾配型プラズマ生成装置と呼ばれるもので、陰極部21と陽極2との間に形成される空間に中間電極23、24を配置することでこの空間を陰極部21側と陽極2側とに分けると共に、陰極部21側の圧力を陽極2側よりも高い圧力に維持した状態でプラズマを生成することができる。そのため、例えば、陰極部21側の圧力を1Torr程度、陽極2側の圧力を $10^{-1} \sim 10^{-4}$ Torr程度の希望する値に設定してプラズマを生成することが可能である。この圧力勾配型プラズマ生成装置を用いると、成膜が行われる真空容器10内を高真空（低い圧力）に保ちながら、プラズマ生成のために安定な放電を行うことができる。また、圧力差により主陰極21に対するイオンの逆流がほとんどないため、イオンの衝突による陰極の損傷を防止できる。また、陰極からの熱電子放出が低下し難い、陰極の寿命が長くなる、大電流放電が可能となる等の利点を有する。さらに、真空容器10内に反応ガスを導入してもこのガスがプラズマ生成室51に入り込む恐れがない。なお、以上のような構成のプラズマ生成手段1は、「真空容器第25号第10巻」に記載されている。

【0022】次に、図1に示す成膜装置を用いて石英ガラス製の基板の上にITO（酸化スズと酸化インジウムとの混合物）膜を成膜する過程を説明する。基板6として用いた石英ガラスは、直径30mmの円形に成形しており、その表面（成膜面）を光学研磨してある。この基板6は、成膜面とプラズマ流4との間隔が50mmとなるように支持してある。また、蒸発源（プラズマ生成手段1の陽極を兼ねる）2の蒸発物保持手段には蒸発物A（インジウム：In）を、ターゲットホルダ5にはターゲットB

（スズ：Sn）を載置する。その後、排気手段のメインバルブ17の開度を調整しながらこの排気手段によって真空容器10内の圧力が $1 \times 10^{-6}$ Torrとなるように設定する。そして、プラズマ生成手段1の主放電電源26によって陰極部21と陽極（蒸発源）2との間に約600Vの直流電圧を印加してプラズマを生成する。この時、前述のようにプラズマ生成手段1においては、ガス導入口27から放電ガス（Ar）が導入され、陰極部21の近傍領域のガス圧は1Torr程度に維持される。また、陽極2の近傍領域の圧力が $2 \times 10^{-5}$ Torr程度となるように前期排気手段によって真空容器10内の圧力を設定する。これにより、プラズマ生成手段1の陰極部21付近でアーク放電が生じ、前期放電ガスがプラズマ化される。生成されたプラズマは、第1の中間電極23および第2の中間電極24に対して所定の電圧を印加することで、プラズマ生成室51から陽極2側（真空容器10内部側）に引き出される。このプラズマは、中間電極23に内蔵された永久磁石52と中間電極24に内蔵された第2の空芯コイル53および空芯コイル11により形成される磁場によって円柱状に収束した状態で真空容器10に向かうが、その途中、磁場印加手段12によってシート状に変形されてプラズマ流4として真空容器10内に導かれる。ここで、図3を用いてプラズマ流を円柱状からシート状に変形する過程について説明する。磁場印加手段12は、図3に示すようにXYZの3方向に対してそれぞれ磁場P、Q、Rを発生するように構成される。つまり、この磁場印加手段12は円柱状のプラズマ流71に対して、円柱を広げて幅を拡大する磁場Qと円柱を圧縮して薄くする磁場Rとを与える。その結果、プラズマ流71は薄くて幅の広いシート状のプラズマ流4に変形する。なお、磁場印加手段12が発生する磁場Pは、第2の空芯コイル53と空芯コイル11によって形成されたプラズマが流れる方向の磁場の大きさよりも小さくなるようにしておく。この磁場印加手段12で発生する磁場P、Q、Rの大きさを変えることで、シート状のプラズマ流4の厚さ、幅および密度を任意に設定することも可能である。シート状のプラズマ流4は、図4に示すように陽極（蒸発源）2の下部付近に設置されたプラズマ収束用磁石3の磁場によって進路を変えられてプラズマ生成手段1の陽極（蒸発源）2に集束する。そして、蒸発源2の蒸発物保持手段に保持された蒸発物Aを蒸発させ

る。この状態で第2のバイアス電源14によって、ターゲットホルダ5に支持されたターゲットB（スズ：Sn）のプラズマ流4に対する電位を-100Vに設定した。また、ターゲットBとプラズマ流4との間隔を調整する駆動機構（図示せず）によって両者の間隔が約20mmとなるようにした後、ターゲットホルダ5に設けたターゲットカバー5aを開けた。これにより、プラズマ流4中のイオンはターゲットBに向かって加速して衝突し、このターゲットBを形成する物質（ターゲット物質）をスパッタリングする。この時、前期排気手段のメインバルブ17の開度を調整して真空容器10内の圧力が $5 \times 10^{-4}$  Torrとなるように設定した。そして、前記反応ガス供給手段により反応ガス供給口15から反応ガス（ $O_2$ ）を所望の流量（80cc/分）で真空容器10内に導入した。なお、反応ガスの導入後も容器10内の圧力が $5 \times 10^{-4}$  Torrに維持されるように、メインバルブ17の開度を調整しておく。このあと、シャッター9を開くと、蒸発源2で蒸発した蒸発物Aを形成する物質（インジウム：In）はプラズマ中を通過することでイオン化されて、第1のバイアス電源13によって蒸発源2よりも低い電位に保たれた基板6上に到達する。また、ターゲットBでスパッタされた粒子（スズ：Sn）も基板6上に到達する。インジウムおよびスズは、基板6に達する間に高密度のアーキプラズマ中で反応ガス（ $O_2$ ）と反応し、基板6表面にこれらの化合物であるITOの膜が形成される。成膜中は膜厚モニタ8によって膜の厚さと成膜レート（蒸発速度）を測定し、膜厚が0.2  $\mu$ mとなった時点で成膜を止めた。本実施例での成膜条件を以下に示す。

真空容器10内の到達真空度	: $1 \times 10^{-6}$ Torr
成膜時の真空容器10内の到達真空度	: $5 \times 10^{-4}$ Torr
ターゲットBとプラズマ流4との距離	: 20mm
プラズマ流4と基板6表面との距離	: 50mm
ターゲットホルダ5に印加する電圧	: -100 V
アーキ放電電圧	: 50V
アーキ放電電流	: 80A

本実施例で成膜されたITO膜は、比抵抗が $1.8 \times 10^{-4}$   $\Omega$  cm、波長 550nmの光に対する透過率は90%であった。また、ターゲットホルダ5に設けた駆動機構によりターゲットBとプラズマ流4との間隔を変えてITO膜を形成する各物質の構成比を適宜調整することで、所望の特性を有する膜を再現性良く成膜することができた。

【0023】比較のために、基板に直流電圧を印加してイオンによるスパッタリングを行うことでターゲット物質を成膜するDCマグネトロンスパッタリング装置を用い、実施例と同じ基板に以下の条件で膜厚0.2  $\mu$ mのITO膜を成膜した。ターゲットとしては、スズを7.5重量%添加した酸化インジウムの焼結体を使用した。このときの成膜条件を以下に示す。

## 【0024】

真空容器内の到達真空度	: $1 \times 10^{-6}$ Torr
成膜時の真空容器内の到達真空度	: $1 \times 10^{-3}$ Torr
スパッタリング電圧	: -400 V

このDCマグネトロンスパッタリング装置で成膜されたITO膜は、比抵抗が $6.8 \times 10^{-4}$   $\Omega$  cm、波長 550nmの光に対する透過率は82%であり、実施例1で得られた膜より特性が悪かった。また、膜の特性の再現性も悪かった。

【0025】このように、本実施例のプラズマ生成手段1はアーキ放電を利用してプラズマを生成しているの、従来のマグネトロンスパッタやイオンプレーティングに利用されているグロー放電型プラズマ生成装置で得られるプラズマに比べてその密度が50~100倍高い。従って、キャリアガスの電離度は数10%となり、イオン密度、電子密度、中性活性種密度も非常に高くなる。そのため、反応ガス、キャリアガス、スパッタリングされた粒子およびイオンプレーティングされた粒子は、それぞれ基板6に到達する前に高密度のアーキプラズマ中を通過するため反応性の高いイオンや中性活性種となる。そして、このような高密度のプラズマ（流）を用いてターゲットBに対してスパッタリングを行うため、従来のマグネトロンスパッタリングに比べて成膜速度が2倍以上になる高速スパッタリングが可能となる。さらに、シート状のプラズマ流4を蒸発源2上に収束しているため、プラズマ密度、電子密度、中性活性種密度が高くなり、高融点物質の溶解も容易になるという利点がある。

【0026】なお、本実施例の成膜装置は、1種類の膜形成物質（蒸発物AまたはターゲットB）だけを用いて基板上にその膜形成物質を成膜するときにも使用できる。例えば、ターゲットホルダ5に設けたターゲット5aを閉じておくことで、蒸発物Aを形成する物質からなる膜をイオンプレーティング法により基板6上に成膜することができる。また、ターゲットBを除いておいてもよいし、ホルダ5に設けた前記駆動機構でホルダ5の位置をプラズマ流4から離しておいてもよい。さらに、蒸発源2にプラズマ流4が蒸発物Aに照射されるのを防止するためのカバーを設けてこれを閉じておくことで、ターゲットBを形成する物質からなる膜を成膜することもできる。また、蒸発物Aを取り除いておいてもよい。このようにすると、通常のスパッタリング装置、イオンプレーティング装置としての使用も可能となる。

## 【0027】

【実施例2】図5は、本発明の一実施例である成膜装置の構成を示す概略断面図である。この成膜装置は、プラズマを生成するプラズマ生成手段の陽極に蒸発源としての機能を持たせて該蒸発物をイオン化することで成膜を行うイオンプレーティングによる成膜過程と、プラズマ流が生成手段から前記蒸発源に至る経路の途中にスパッタリングを行うためのターゲットを2種類設置してプラ

ズマ流に含まれるイオンをこれらのターゲットに衝突させることで該ターゲットをスパッタリングすることで成膜を行うスパッタリングによる成膜過程とを同時に実施できるように構成されている。なお、図5において、図1と同一機能を有する構成要件は同一符号を付してその説明を適宜省略する。本実施例の成膜装置は、スパッタリング用のターゲットを2種類設置できるように、第1のターゲットB（第2の形成物質）を支持するための第1のターゲットホルダ81と、第2のターゲットC（第3の形成物質）を支持する第2のターゲットホルダ82を備えている。第1のターゲットホルダ81は、ホルダ81を矢印S方向に移動させてターゲットBとプラズマ流4との間隔を10~50mmの範囲内で任意に設定できる駆動機構（図示せず）を備えている。第2のターゲットホルダ82は、ホルダ82が支持するターゲットCとプラズマ流4との距離（間隔）が38mmとなる位置に設置されている。プラズマ流4中のイオンがターゲットに衝突してこのターゲットがスパッタされるのを防止するために、各ホルダ81、82にはそれぞれ可動式のターゲットカバー81a、82aが設けられている。第1のターゲットホルダ81にはターゲットBの電位をプラズマ流4の電位よりも低い範囲内で所定の値に設定する第2のバイアス電源83が接続され、第2のターゲットホルダ82にはターゲットCの電位をプラズマ流4の電位よりも低い範囲内で所定の値に設定する第3のバイアス電源84が接続されている。

【0028】次に、図5に示す成膜装置を用いて結晶ガラス製の基板にセンダスト合金（Fe-Si-Al）膜を製造（成膜）する過程を説明する。基板6として用いた結晶ガラスは直径30mmの円形に成形され、表面（成膜面）を光学研磨してある。この基板6は、基板ホルダ7により成膜面とプラズマ流4との距離（間隔）が50mmとなる位置で支持される。そして、蒸発源（プラズマ生成手段1の陽極を兼ねる）2の蒸発物保持手段には蒸発物A（鉄：Fe）を、第1のターゲットホルダ81にはターゲットB（ケイ素：Si）を、第2のターゲットホルダ82にはターゲットC（アルミニウム：Al）を載置する。この後、排気手段のメインバルブ17の開度を調整しながらこの排気手段によって真空容器10内の圧力が $1 \times 10^{-6}$  Torrとなるように設定する。そして、実施例1と同様にプラズマ生成手段1を用いて生成したプラズマを磁場印加手段12によってシート状に変形し、これをプラズマ流4として真空容器10内に導入してプラズマ生成手段1の陽極（蒸発源）2に集束させた。これにより、蒸発源2の蒸発物保持手段に保持されている蒸発物Aが蒸発する。また、この状態で第2のバイアス電源83によって第1のターゲットホルダ81に支持されたターゲットB（ケイ素：Si）のプラズマ流4に対する電位を-120Vに設定した。また、第3のバイアス電源84によって第2のターゲットホルダ82に支持されたターゲットC

（アルミニウム：Al）のプラズマ流4に対する電位を-150Vに設定した。さらに、第1のターゲットホルダ81に設けられた前記駆動機構（図示せず）によって、ターゲットBとプラズマ流4との距離が25mmとなるように調整した。この後、第1のターゲットホルダ81および第2のターゲットホルダ82に設けられたそれぞれのシャッタ81a、82aを開けた。これにより、プラズマ流4中のイオンはターゲットBおよびCに向かって加速して衝突し、これらターゲットBおよびCを形成する物質（ターゲット物質）をスパッタリングする。この時、前期排気手段のメインバルブ17の開度を調整して真空容器10内の圧力が $5 \times 10^{-4}$  Torrとなるように設定する。この状態でシャッタ9を開くと、蒸発源2で蒸発した蒸発物Aを形成する物質（鉄：Fe）はプラズマ中を通ることでイオン化されて、第1のバイアス電源13によって蒸発源2よりも低い電位に保たれた基板6上に到達する。また、ターゲットBでスパッタされた粒子（ケイ素：Si）およびターゲットCでスパッタされた粒子（アルミニウム：Al）も基板6上に到達する。こうして基板6表面にセンダスト合金（Fe-Si-Al）膜が形成される。成膜中は膜厚モニタ8によって膜の厚さと成膜レート（蒸発速度）を測定し、膜厚が1 $\mu$ mとなった時点で成膜を止めた。このときの成膜条件を以下に示す。

#### 【0029】

真空容器10内の到達真空度 :  $1 \times 10^{-6}$  Torr

成膜時の真空容器10内の到達真空度 :  $5 \times 10^{-4}$  Torr

第1のターゲットBとプラズマ流4との距離 : 25mm

第2のターゲットCとプラズマ流4との距離 : 38mm

プラズマ流4と基板6表面との距離 : 50mm

第1のターゲットホルダ81に印加する電圧 : -120 V

第2のターゲットホルダ82に印加する電圧 : -150 V

プラズマ生成手段に印加する直流電源の強さ : 40V、70A

上記条件で成膜されたセンダスト合金の組成比（重量%）を以下に示す。

#### 【0030】

(Fe : Si : Al) = (84.9 : 9.6 : 5.5) [重量%]

この組成比は一般的なバルク（塊）状のセンダスト合金の組成比と等しいものである。

#### 【0031】

【実施例3】実施例2で使用した成膜装置を用いて、厚さ1 $\mu$ mのセンダスト合金をその組成比が磁性膜としての使用に好ましい比率（Fe : Si : Al = 85.0 : 9.2 : 5.8重量%）となるように製造（成膜）した。その際、成膜装置における第1のターゲットホルダ81に設けられた前記駆動機構により、成膜が行われる際のターゲットB（ケイ素：Si）とプラズマ流4との距離が23mmとなるように調整した。また、第2のバイアス電源83によ



って第1のターゲットホルダ81に支持されたターゲットB(ケイ素:Si)のプラズマ流4に対する電位を-150Vに設定した。また、第3のバイアス電源84によって第2のターゲットホルダ82に支持されたターゲットC(アルミニウム:Al)のプラズマ流4に対する電位を-180Vに設定した。これ以外は実施例2と同様に設定した。本実施例での成膜条件を以下に示す。

## 【0032】

真空容器10内の到達真空度 :  $1 \times 10^{-6}$  Torr

成膜時の真空容器10内の到達真空度 :  $5 \times 10^{-4}$  Torr

第1のターゲットBとプラズマ流4との距離: 23mm

第2のターゲットCとプラズマ流4との距離: 38mm

プラズマ流4と基板6表面との距離 : 50mm

第1のターゲットホルダ81に印加する電圧: -150 V

第2のターゲットホルダ82に印加する電圧: -180 V

プラズマ生成手段に印加する直流電源の強さ: 40V、70A

上記条件で成膜されたセンダスト合金の組成比を調べたところ、所望の組成比(Fe:Si:Al=85.0:9.2:5.8〔重量%〕)が得られたことがわかった。成膜後は、磁性膜としての特性を安定的に出すために真空中で600℃まで加熱し、この状態で2時間保持した。この時、昇温および降温の速度は200℃/hrに設定した。

【0033】比較のために、ターゲットにセンダスト合金(組成比 Fe:Si:Al=84.9:9.6:5.5〔重量%〕)を用いたDCマグネトロンスパッタ装置によって、実施例2と同様の基板上に厚さ1μmのセンダスト合金を成膜した。このときの成膜条件を以下に示す。

真空容器内の到達真空度 :  $1 \times 10^{-6}$  Torr

成膜時の真空容器内の到達真空度:  $2 \times 10^{-1}$  Torr

スパッタ電流 : 250mA

DCマグネトロンスパッタ装置によって製造(成膜)されたセンダスト合金の組成比を以下に示す。

## 【0034】

(Fe:Si:Al) = (89.3:1.7:7.9) 〔重量%〕

成膜後は、本実施例と同様、真空中で600℃まで加熱し、この状態で2時間保持した。昇温および降温の速度は200℃/hrとした。このセンダスト合金膜を磁性膜として用い、実施例3で製造したものと比較したところ、実施例3のものより特性が劣っていた。

【0035】なお、実施例では「複数の物質からなる膜」として、酸化スズ(SnO<sub>2</sub>)と酸化インジウム(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)からなるITOや、Fe-Si-Alからなるセンダスト合金の膜を成膜(製造)する場合について説明したが、本発明はこれ以外の膜、例えば、他の合金からなる膜や「イリジウム(Ir)とスズ(Sn)の酸化物膜(IrO<sub>x</sub>・SnO<sub>y</sub>)」等を成膜(製造)する際にも適用できるものである。

## 【0036】

【発明の効果】本発明によれば、複数の物質からなる膜を成膜(製造)する際に、該膜を形成する物質の構成比を制御することができる。そのため、所望の特性を有する膜を再現性よく成膜(製造)することができる。また、低融点物質と高融点物質からなる膜を安定して成膜(製造)することも可能である。

【0037】さらに、1つのプラズマ生成手段で複数の膜形成物質に対して成膜過程を実施することができるので、成膜装置の構造を複雑化せずに複数の物質からなる膜を成膜(製造)することが可能となる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】は、実施例1の薄膜形成装置の概略断面図である。

【図2】は、図1の装置で用いたプラズマ生成手段の構成を示す概略断面図である。

【図3】は、プラズマの形状をシート状に変形させる過程を説明する概略図である。

【図4】は、真空容器内でのプラズマの流れを示す概略図である。

【図5】は、実施例2、3で用いた薄膜形成装置の概略断面図である。

## 【主要部分の符号の説明】

- 1 プラズマ生成手段
- 2 蒸着源(プラズマ生成手段の陽極を兼ねる)
- 3 プラズマ収束用磁石
- 4 プラズマ流
- 5 ターゲットホルダ
- 6 基板
- 7 基板ホルダ
- 8 膜厚モニタ
- 9 シャッタ
- 10 真空容器
- 11 空芯コイル
- 12 磁場印加手段
- 13 第1のバイアス電源
- 14 第2のバイアス電源
- 15 反応ガス導入口
- 16 排気口
- 17 メインバルブ
- 21 陰極部
- 23 第1の中間電極
- 24 第2の中間電極
- 26 主放電電源
- 27 ガス導入口
- 41 主陰極
- 42 補助陰極
- 81 第1のターゲットホルダ
- 82 第2のターゲットホルダ

